

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-092837

(43)Date of publication of application : 06.04.1999

(51)Int.Cl.

C22B 15/14

(21)Application number : 09-255184

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD
SHINKO METAL PRODUCTS KK

(22)Date of filing : 19.09.1997

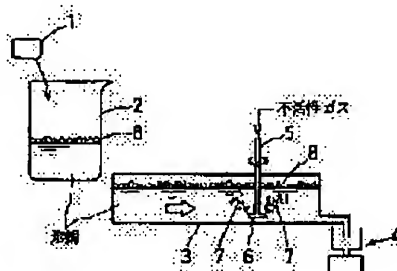
(72)Inventor : OSUMI KENJI
YASUNAGA SHIGENOBU
MIYAGAWA YOJI
OKADA HIROFUMI
YOSHIDA EIJI
NARUSHIGE YOSHIAKI
OE KAZUHIRO

(54) REFINEMENT OF COPPER ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a refining method which can simultaneously remove high contents of oxygen, hydrogen, and desirably, inclusion in molten copper alloy, at the time of melting and casting the copper alloy in an induction furnace.

SOLUTION: In the method for refinement of molten copper in a shifting trough 3, at the time of melting the copper alloy in the induction furnace 2 and supplying the molten copper alloy into a mold 4 through the shifting trough 3, the molten copper alloy surface flowing down the shifting trough 3 is covered with a carbon-base solid reducing agent 8. Further, a nozzle 5 having a rotary blade 6 at the tip part is inserted into the molten copper alloy and fine bubbles 7 of an inert gas is blown into the bottom part of the molten copper alloy flowing down the shifting trough 3 to execute the deoxidation and dehydrogenation, and the oxygen and the hydrogen contained in the copper alloy cast block are reduced to ≤ 20 ppm and ≤ 0.5 ppm, respectively.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

PAT-NO: JP411092837A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11092837 A

TITLE: REFINEMENT OF COPPER ALLOY

PUBN-DATE: April 6, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OSUMI, KENJI

YASUNAGA, SHIGENOBU

MIYAGAWA, YOJI

OKADA, HIROFUMI

YOSHIDA, EIJI

NARUSHIGE, YOSHIAKI

OE, KAZUHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KOBE STEEL LTD

N/A

SHINKO METAL PRODUCTS KK

N/A

APPL-NO: JP09255184

APPL-DATE: September 19, 1997

INT-CL (IPC): C22B015/14

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a refining method which can simultaneously remove high contents of oxygen, hydrogen, and desirably, inclusion in molten copper alloy, at the time of melting and casting the copper alloy in an induction furnace.

SOLUTION: In the method for refinement of molten copper in a shifting trough 3, at the time of melting the copper alloy in the induction furnace 2 and supplying the molten copper alloy into a mold 4 through the shifting trough 3, the molten copper alloy surface flowing down the shifting trough 3 is covered with a carbon-base solid reducing agent 8. Further, a nozzle 5 having a rotary blade 6 at the tip part is inserted into the molten copper alloy and fine bubbles 7 of an inert gas is blown into the bottom part of the molten copper alloy flowing down the shifting trough 3 to execute the deoxidation and dehydrogenation, and the oxygen and the hydrogen contained in the copper alloy cast block are reduced to ≤ 20 ppm and ≤ 0.5 ppm, respectively.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In case a copper alloy is dissolved by the induction furnace and melted copper is supplied to mold through *****, while covering with a carbon system solid-state reducing agent the melted copper front face which is the method of refining melted copper in *****, and flows down ***** Insert in the nozzle which has a moving vane at a nose of cam in melted copper, blow the detailed foam of inert gas in the pars basilaris ossis occipitalis of the melted copper which flows down *****, and deoxidation and a dehydrogenation are performed. It is 20 ppm about the oxygen contained in a copper alloy ingot. The refinement method of the copper alloy characterized by reducing the following and hydrogen to 0.5 ppm or less, respectively.

[Claim 2] the upper limit of the detailed foam entrainment position of the aforementioned inert gas -- one third of the pars basilaris ossis occipitalis of ***** to the melted copper depth up to -- the refinement method of the copper alloy according to claim 1 used as a height portion

[Claim 3] The diameter of a foam is 1mm by the shearing force of the moving vane which inserted in the aforementioned entrainment inert gas in the aforementioned melted copper. The refinement method of the copper alloy according to claim 1 or 2 used as the following detailed foams.

[Claim 4] It is 10 ppm about the oxygen contained in the aforementioned copper alloy ingot. The refinement method of a copper alloy given in the claim 1 reduced below or any 1 term of 3.

[Claim 5] The refinement method of a copper alloy given in the claim 1 which reduces the hydrogen contained in the aforementioned copper alloy ingot to 0.2 ppm or less, or any 1 term of 4.

[Claim 6] The refinement method of a copper alloy given in the claim 1 which makes the aforementioned carbon system solid-state reducing agent charcoal and/or corks, or any 1 term of 5.

[Claim 7] The refinement method of a copper alloy given in the claim 1 which performs refinement in the aforementioned ***** just before mold, or any 1 term of 6.

[Claim 8] The refinement method of a copper alloy given in the claim 1 which filters melted copper with the filter prepared in ***** after refinement in the aforementioned *****, and removes inclusion in melted copper, or any 1 term of 7.

[Claim 9] The refinement method of a copper alloy given in the claim 1 which carries out the seal of the melted copper in **** by inert gas in the portion which gives fall to ***** and **** melted copper from the aforementioned induction furnace to it, or any 1 term of 8.

[Claim 10] The refinement method of a copper alloy given in the claim 1 whose aforementioned copper alloy is an object for electronic material, or any 1 term of 9.

[Claim 11] The refinement method of a copper alloy given in the claim 1 whose aforementioned copper alloy is an object for leadframes, or any 1 term of 10.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] Especially this invention relates to the method of refining the melted copper of a copper alloy in ***** prepared between mold (casting machine) from the fusion furnace about the refinement method of a copper alloy.

[0002]

[Description of the Prior Art] Taking advantage of properties, such as the outstanding electrical and electric equipment and thermal conductivity, and processability, copper and a copper alloy are processed into products, such as a board, bar, and a pipe, a bar, and are used abundantly in fields, such as an electron, electrical and electric equipment, or a heat exchange. Among this, they are the aforementioned boards and bar of the copper alloy for electronic material, such as a leadframe, especially. Or plastic working or fabricating-operation products, such as a tubing material for heat exchangers Drawing 1 It is the electrical and electric equipment as shown. (refinement) The main raw materials 1, such as copper and a copper scrap Induction furnace 2 It dissolves and is an induction furnace 2. While setting and performing removal of the oxygen in melted copper, hydrogen, and inclusion Cu-Fe A system and Cu-Sn A system and Cu-Mn A system and Cu-Mg A system and Cu-nickel A system and Cu-Cr after carrying out a quality governing to copper alloys, such as a system, -- this melted copper -- ***** 3 leading -- mold 4 of a casting machine teeming -- carrying out -- ingot (cast piece) ** -- it carries out And after performing homogenization heat treatment for this ingot in a soaking furnace, cold working, such as hot working, such as hot rolling, and cold rolling, and cold drawing, is performed, it is processed into the aforementioned request product configuration, heat treatment for a temper, corrosion resistance, and which soldering disposition upward glance surface treatment are performed, and it considers as each copper alloy product.

[0003] Since there is the need of carrying out the quality governing of an addition alloy element and the addition alloy element and its amount differ from each other when this invention is the target copper alloy, in case each copper alloy system is dissolved, a batch needs to perform including washing of the copper alloy residue of the last rod. For this reason, in the dissolution of a copper alloy, it is drawing 1. Shown induction furnace (RF guidance fusion furnace) 2 is used. On the other hand, in the case of a pure copper, since there is no need of carrying out the quality governing of an addition alloy element, it is the aforementioned induction furnace 2. While replacing with and using the shaft kiln in which the continuous dissolution is possible, after ****(ing) melted copper to an end holding furnace through ***** and performing removal of oxygen, hydrogen, and inclusion in this holding furnace, teeming is further carried out to mold through ***** , and it considers as an ingot.

[0004] One of the big factors which determine the quality of such a copper alloy product is the quality of a copper alloy molten metal, and it occupies specific gravity with big control of the impure amount of resources also in the quality of this molten metal. And management of gas, such as oxygen and hydrogen, and inclusion becomes important also in this impurity.

[0005] It is desirable first among these impurities the mechanical property of a copper alloy product, processability, and to have a bad influence on conductivity etc. further and to reduce oxygen as much as possible. Especially thickness, such as a leadframe, is 1mm. At the following light-gage copper alloys for electronic material, oxygen is 20 ppm, in order to cause the problem which makes a copper alloy generate a crack and surface discontinuity during processing of the copper alloy to the aforementioned predetermined configuration, and the use as a product. It is 10 ppm desirably hereafter. It is required to make it the following low content level.

[0006] Moreover, since hydrogen makes a copper alloy product produce a blister, and checks surface smooth nature and surface plating processability and causes hydrogen embrittlement during processing of the copper alloy to the aforementioned predetermined configuration, and the use as a product, decreasing as much as possible is desirable. Especially, they are Cu-0.1Fe-0.03P, Cu-1.8nickel-0.4Si-1.0Zn, and Cu-3.2nickel-0.7Si-1.25Sn-0.3Zn. Thickness, such as various leadframe material of the composition which consists of Cu-2.3Fe-0.03P-0.1Zn and Cu-3.2nickel-0.7Si-1.0Zn, is 1mm. At the following light-gage copper alloys for electronic material, hydrogen needs desirably 0.5 ppm or less of things to carry out to the low content level of 0.2 ppm or less.

[0007] Furthermore, since inclusion, such as an oxide decided by the amount of oxygen in the aforementioned melted copper or carbide, causes surface discontinuity of a copper alloy product and it becomes a fatal problem to the use as which surface homogeneity is required, decreasing as much as possible is desirable. Thickness, such as leadframe material, is 1mm especially. Especially in the following light-gage copper alloy material for electronic material, an oxide is converted into the amount of oxygen from the aforementioned problem, and it is 20 ppm. It is 10 ppm desirably hereafter. It is desirable to make it the

following low content level.

[0008] On the other hand, the aforementioned induction furnace used for the dissolution of a copper alloy is a crucible type which is hard to seal to a reducing atmosphere that it is easy to seal unlike a plain-gauze cone tubed shaft kiln, and the dissolution of a copper alloy will be fundamentally performed under air atmosphere. For this reason, oxygen is easy to be absorbed in melted copper from the air atmosphere in a dissolution process, and it is a copper raw material (moisture adhering to the inside of a raw material, or the raw material etc.). The oxygen contained also serves as a source of oxygen mixing to the inside of melted copper. Moreover, hydrogen is copper raw materials (moisture adhering to the inside of a raw material, or the raw material etc.) like the aforementioned oxygen. A part to be contained and the moisture absorbed in melted copper from the air atmosphere in the aforementioned dissolution process serve as a source of mixing.

[0009] furthermore, melted copper -- an induction furnace to ***** 3 the time of ****(ing) -- drawing 3 as being shown -- induction furnace 2 A molten-metal mouth and ***** 3 **** -- fall -- it is -- this fall -- flowing down -- melted copper -- ***** 3 It ****. Therefore, in the case of alloy copper, together with the absorption from the air atmosphere under aforementioned dissolution, the amount of the oxygen in melted copper and hydrogen and the amount of oxide system inclusion increase inevitably by the contamination of the atmosphere in the case of this **** as compared with the aforementioned pure copper. And although the method of covering a melted copper front face with solid-state reducing agents, such as charcoal, and usually preventing absorption into the melted copper of the oxygen from the air atmosphere in a dissolution process in the dissolution of the aforementioned copper alloy is adopted The hydrogen which the aforementioned solid-state reducing agent contains inevitably is conversely absorbed in melted copper, and this method has brought a result which raises the amount of hydrogen in melted copper, although there is an effect in suppression of oxygen. And the copper alloy system contains the alloy element which is easy to oxidize as compared with pure-copper systems, such as Above Fe, Sn, Mn, Mg, nickel, and Cr, and the amount of oxygen in the part and melted copper also increases comparatively. therefore, the impure amount of resources in the melted copper in ***** in front of casting in usual dissolution and casting of the aforementioned copper alloy -- 50-500 ppm of oxygen, 5 ppm of hydrogen, and 200-300 ppm (however, the amount of oxygen -- converting) of oxides It becomes the high amount of a grade.

[0010] From the former, refinement for reduction of these copper or the impurity of a copper alloy is performed focusing on the induction furnace which is the aforementioned fusion furnace. Among these, as a reduction means of oxygen, a melted copper front face is covered with solid-state reducing agents, such as charcoal, and the method of preventing absorption into the melted copper of the oxygen from the air atmosphere in a dissolution process is usually adopted as described above.

[0011] Moreover, as a reduction means of hydrogen, the amount of oxygen in melted copper is usually controlled to 250-500 ppm. (rise) It carries out, and this oxygen performs the method of incorporating hydrogen in oxidation, volatilization, or a slag, or the aforementioned dissolution in a vacuum, and there is a method of volatilizing hydrogen etc.

[0012] Moreover, inclusion removes by filtering melted copper mainly with the heat-resistant porosity filter made from a ceramic prepared in the aforementioned *****.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there is a problem in such conventional technology respectively. first, positive deoxidation of the oxygen to which the absorption prevention effect to the inside of the melted copper of the oxygen from air atmosphere [in / a dissolution process / in the method of covering a melted copper front face with solid-state reducing agents, such as charcoal as a reduction means of oxygen,] already exists in the melted copper of a certain thing, or the reduction effect is small -- carrying out -- the above -- there is also a problem which promotes the absorption to the melted copper of hydrogen conversely like the bottom

[0014] For this reason, it is a publication number 5-25559 in order to promote the deoxidation in melted copper. A number and patent 2561986th A number or patent 2561987th While charcoal etc. covers the melted copper front face in fusion furnaces, such as an induction furnace, in official reports, such as a number, inert gas is blown, and it is $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$. A Boudouard reaction is promoted and performing deoxidation is indicated. However, the reaction rate of the aforementioned Boudouard reaction is slow, and in order to acquire sufficient deoxidation effect for the whole melted copper, the processing time for about 20 - 30 minutes is needed, since the whole melted copper in an induction furnace is in the state which stood it still fundamentally, although inert gas is blown like this official report. In other words, these refinement methods can be called method suitable for carrying out with the fusion furnace which can fully take the time for refinement processing.

[0015] Next, the reduction effect of hydrogen makes the amount of oxygen in the part melted copper of a certain thing rise method / of going up the amount of oxygen in the aforementioned melted copper] as a reduction means of hydrogen. Moreover, the method of performing the aforementioned dissolution in a vacuum and volatilizing hydrogen also has problems, like the installation cost and dissolution cost for vacuum maintenance both become high as if productivity becomes bad.

[0016] Furthermore, although the method of filtering melted copper with heat-resistant filters, such as a porosity ceramic which prepared inclusion in the aforementioned ***** , and removing also needs to make the hole or the mesh of a filter fine in order to gather the removal efficiency of inclusion, it is easy to carry out blinding of the opposite side filter. Therefore, the productivity of the dissolution and casting is checked by exchange of a filter etc., or there are problems, like dissolution cost becomes high.

[0017] Therefore, with the refinement technology of these former, when performing removal of the oxygen in melted copper, hydrogen, and inclusion, while a limitation is in the impure amount of resources which can be reduced, possibility of inducing new evil respectively is not avoided. for this reason -- the conventional refinement technology -- the impurity in copper alloy melted copper -- the above -- high level to oxygen -- 20 ppm the following and hydrogen -- 0.5 ppm or less and an oxide -- 20 ppm It cannot decrease below but an impurity is contained in many cases the aforementioned level grade in the melted copper

cast. Therefore, with the conventional refinement technology, the actual condition could not avoid the aforementioned product poor generating by content of these impurities easily.

[0018] And the fatal problem of these conventional technology is being unable to suppress the increment of the impure amount of resources by the air contamination at the time of the subsequent aforementioned **** though the impure amount of resources in the melted copper by the side of fusion furnace appearance can be reduced to some extent with these technology again. Therefore, it is 10 ppm of oxygen about the high impure amount of resources in the melted copper in ***** in front of copper alloy casting (50-500 ppm of oxygen, 5 ppm of hydrogen, 200-300 ppm of oxides). The following and 0.3 ppm or less of hydrogen, 20 ppm of oxides In order to decrease on the following very low level, in ***** , it will surely be necessary to refine the melted copper in front of casting, and to reduce an impurity. and -- the limited time in ***** -- the aforementioned publication number 5-25559 A number and patent 2561986th A number or patent 2561987th the high impure amount of resources in the melted copper in ***** though the refinement method which the processing time indicated by official reports, such as a number, requires is applied to the refinement method of ***** -- the account of before -- it cannot perform decreasing on very low level at all [0019] In this ***** , there is a publication-number No. 212300 [six to] official report as a method of refining melted copper and reducing an impurity. In this official report, it is P of a pure-copper system. In case content hypoxia copper is dissolved in a reducing atmosphere by the plain-gauze cone shaft kiln that it is easy to seal and this melted copper is subsequently continuously supplied to mold through a holding furnace and ***** , the method of refining melted copper in ***** is indicated. And the contents of refinement in this ***** are 10 ppm about the oxygen which carries out by inserting in the nozzle which has a moving vane at a nose of cam in melted copper, and blowing the detailed air bubbles of inert gas into the melted copper which flows down ***** , and is contained in melted copper while covering with a carbon system solid-state reducing agent the melted copper front face which flows down ***** . It is the technology of reducing the following and hydrogen to 0.3 ppm or less, respectively.

[0020] however, technology of this official report is aimed at said casting pass and according for a pure-copper system to shaft-kiln-holding-furnace-***** in which the dissolution continuous at a reducing atmosphere with few the oxygen absorbed from the atmosphere and the amounts of hydrogen absorption is possible And as for the target pure-copper system, the amount of oxygen in the part and melted copper also has this technology excluding the element which is easy to oxidize as compared with a copper alloy as it described above. [comparatively little] therefore, the impure amount of resources in the melted copper in ***** in front of casting -- at most -- the amount of oxygen 30 - 40 ppm, 2-3 ppm of hydrogen, and about 50-100 ppm of oxides -- it is -- this melted copper to these impurities -- the above -- it can perform decreasing to low level comparatively easily

[0021] On the other hand, it is manufactured according to the process which an impurity is easy to be contained in melted copper as it described above, when this invention was the target copper alloy. And in the case of the copper alloy, the element which is easy to oxidize as compared with pure-copper systems, such as Fe, Sn, Mn, Mg, nickel, and Cr, is included. Therefore, the impure amount of resources in the melted copper in ***** in front of casting serves as level higher several steps than this official report as it described above. therefore, according to the place as for which this invention persons did knowledge, with the refinement technology of the pure-copper system in ***** of the aforementioned publication-number No. 212300 [six to] official report There is a limitation in moreover reducing the whole melted copper uniformly with the level which described above the impure amount of resources in melted copper into electronic material, such as a leadframe, especially, while being restricted in time in ***** to which melted copper flows down the copper alloy melted copper containing the impurity of high level, or in capacity.

[0022] When this invention takes an example by the trouble of these conventional technology and a copper alloy is dissolved and cast in an induction furnace, the oxygen of the high level in copper alloy melted copper, and hydrogen -- oxide system inclusion can be removed simultaneously preferably -- more specifically It is 20 ppm about the amount of oxygen contained in the copper alloy ingot after refinement. It is 10 ppm preferably hereafter. They are 0.5 ppm about the amount of the following and hydrogen. They are 0.2 ppm preferably hereafter. It aims at offering the refinement method which can be made into the following.

[0023]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the refinement method of the copper alloy concerning this invention In case a copper alloy is dissolved by the induction furnace and melted copper is supplied to mold through ***** , while covering with a carbon system solid-state reducing agent the melted copper front face which is the method of refining melted copper in ***** , and flows down ***** Insert in the nozzle which has a moving vane at a nose of cam in melted copper, blow the detailed foam of inert gas into the pars basilaris ossis occipitalis of the melted copper which flows down ***** , and deoxidation and a dehydrogenation are performed. It is 20 ppm about the oxygen contained in a copper alloy ingot. Preferably hereafter Below 10 ppm and hydrogen -- 0.5 ppm or less -- desirable -- 0.2 ppm the following -- and -- desirable -- the amount of oxides as inclusion -- 20 ppm The following (however, the amount of oxygen -- converting) Let it be a summary to decrease, respectively.

[0024] After preventing absorption into the melted copper of the oxygen from air atmosphere, or hydrogen by covering with a solid-state reducing agent the melted copper front face which flows down ***** , the fundamental principle of this invention promotes the catalytic reaction of the oxygen in melted copper, and the aforementioned solid-state reducing agent by flow of the melted copper which flows down bubbling of the detailed air bubbles of inert gas or stirring, and ***** , and is reduction (deoxidation) about the oxygen in melted copper. It carries out. Moreover, by bubbling of the detailed foam of inert gas, the catalytic reaction of this detailed foam and the hydrogen in melted copper is promoted, hydrogen is incorporated in a detailed foam, and the hydrogen in melted copper is reduced. furthermore, it can return by the deoxidation in the aforementioned melted copper -- especially, reduction decomposition of the oxide system inclusion, such as Cu_2O , is carried out, and inclusion is reduced

[0025] And it is the feature to insert in the nozzle which has a moving vane at a nose of cam in melted copper in this invention in the case of this refinement, to blow the detailed foam of inert gas into the pars basilaris ossis occipitalis of the melted copper which flows down ***** comparatively so much, to enlarge the amount of diffusion which falls out from the melted copper pars basilaris ossis occipitalis of the detailed foam of inert gas on a melted copper front face, to promote the mass transfer [foam] in melted copper conjointly with an abundant entrainment comparatively, and to accelerate and promote the reaction rate of deoxidation and a dehydrogenation In order to accelerate and promote the reaction rate of this deoxidation and a dehydrogenation, it is required to blow the detailed foam of inert gas as much as possible in the pars basilaris ossis occipitalis of the melted copper which flows down *****. There is no indication of the technical thought with which, as for the fundamental principle of the aforementioned this invention, it blows the detailed foam of this inert gas into the pars basilaris ossis occipitalis of melted copper although the aforementioned publication-number No. 212300 [six to] official report is common, and it has blown the detailed foam of inert gas from the upper part or the central part of melted copper of ***** , considering the drawing and example.

[0026] In the range of the depth of ***** used for the dissolution and casting of the usual copper alloy, and the range of the melted copper depth, the melted copper pars basilaris ossis occipitalis in this invention is a pars basilaris ossis occipitalis of the melted copper flow which flows down ***** as a result of this invention persons' examination. An inert gas entrainment position has the deoxidation of melted copper, and so large that it is deep to a melted copper flow the effect of a dehydrogenation. Incidentally the upper limit of this inert gas entrainment position pars basilaris ossis occipitalis of *****

(pars-basilaris-ossis-occipitalis side in contact with the melted copper of *****) from -- one third of the melted copper depth In the entrainment to the melted copper upper part which is a portion to height and exceeds this The amount of detailed foams of the inert gas in the melted copper in the lower part [position / inert gas entrainment] decreases, the deoxidation of this melted copper lower part or a pars basilaris ossis occipitalis and the reaction rate of a dehydrogenation cannot be accelerated and promoted, but it is the homogeneity of the whole melted copper, and the desired impurity reduction effect is lost. Moreover, the minimum of an inert gas entrainment position is to the position where the aforementioned moving vane does not contact the pars basilaris ossis occipitalis of *****. When it becomes deep more than this, it is the aforementioned moving vane. (impeller) The pars basilaris ossis occipitalis of ***** will be collided or contacted.

[0027] Furthermore, in the concrete target most detailed possible in order to demonstrate the effect of the aforementioned entrainment inert gas, the diameter of a foam is 1mm. Considering as the following detailed foams is desirable. It is desirable to consider as detailed air bubbles with the shearing force of this moving vane using the moving vane prepared at the nose of cam of a nozzle inserted in in melted copper because of this formation of detailed air bubbles. By using this moving vane, bubbling of the melted copper by inert gas or the fluidization effect, and the catalytic-reaction efficiency of the oxygen in increase and melted copper and the aforementioned solid-state reducing agent become high. Moreover, the absorption coefficient of hydrogen becomes [the one where the hydrogen partial pressure of inert gas is possible lower] high.

[0028] The mechanism of the deoxidation by the catalytic reaction of the oxygen in the melted copper of this invention and a carbon system solid-state reducing agent is generation: $2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2$ of the carbon dioxide by the reaction of ** carbon and the oxygen in melted copper. Generation of the carbon monoxide by the reaction of ** generation carbon dioxide and carbon: $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ (a Boudouard reaction and Generation CO are diffused out of melted copper) 2 Deoxidation advances by the gradual reaction. among these -- the state where the melted copper in refinement with a fusion furnace stood it still as the Boudouard reaction of ** described above -- inert gas etc. -- bubbling -- or -- ***** it stirs -- CO_2 Into melted copper, solubility is dissolved highly, and remains, and a reaction rate is slow. On the other hand, in this invention, the Boudouard reaction of ** and the speed of deoxidation become quick by leaps and bounds as it mentions later, since the catalytic reaction of the oxygen in the melted copper of the aforementioned ** and ** and a solid-state reducing agent is promoted by flow of the melted copper which flows down bubbling of the detailed air bubbles from the melted copper bottom of inert gas or stirring, and *****.

[0029] Next, the mechanism of the dehydrogenation of this invention emits the inert gas which promoted the catalytic reaction of these detailed air bubbles and the hydrogen in melted copper, incorporated hydrogen in inert gas detailed air bubbles using the partial pressure difference of the hydrogen in inert gas detailed air bubbles, and incorporated this hydrogen by bubbling of the detailed air bubbles of the inert gas for the aforementioned deoxidation into the atmosphere or atmosphere, and reduces the hydrogen in melted copper. The mechanism of the dehydrogenation of this this invention is promoted by leaps and bounds like the aforementioned deoxidation by blowing the detailed air bubbles of inert gas into the bottom of the melted copper of *****.

[0030] In addition, the method of reducing the hydrogen in a molten metal is already enforced as a method of reducing the hydrogen in an aluminium alloy molten metal, using the partial pressure difference of the hydrogen in these inert gas detailed air bubbles. However, in the case of a copper alloy, specific gravity is larger than an aluminium alloy, the density of melted copper is also 8 g/m³, and it is 2 g/m³ of an aluminium alloy molten metal. It receives and is 3-4. It is twice as many density as this, and, only in the part, the rise rate in the inside of the melted copper of inert gas becomes large. In order to raise this catalytic-reaction efficiency since the catalytic-reaction time of inert gas detailed air bubbles and the hydrogen in melted copper becomes short if the rise rate of these inert gas detailed air bubbles is large, in the most detailed possible concrete target, the diameter of air bubbles is 1mm about the air bubbles of inert gas. Considering as the following detailed air bubbles is desirable, and it is desirable to promote stirring or a flow of melted copper. And moving vane inserted in in melted copper for this formation of detailed air bubbles (impeller) While using and promoting stirring or a flow of melted copper, it is required to consider as inert gas detailed air bubbles with the shearing force of this moving vane.

[0031] The rotational frequency of the moving vane for obtaining this detailed air-bubbles-ization is blown, so that a rotational frequency is early, and it can carry out [detailed]-izing of the air bubbles of inert gas. and ***** in the range of the usual ***** of 1-10t / hr It is the 1 aforementionedmm about the real mass of the foam of entrainment inert gas. In order to consider

as the following detailed foams As mentioning later, when the diameter of a moving vane is set to 100 - 400mm phi, It is 200 r.p.m about the rotational frequency of a moving vane. Considering as the above is desirable and it is the 1 aforementionedmm about the cellular whole quantity of entrainment inert gas further. In order to consider as the following detailed foams, it is desirable to carry out to more than 400r.p.m. Incidentally, in the case of an aluminium alloy molten metal, the required rotational frequency of a moving vane for obtaining the detailed foam about the above is a 100 - 300r.p.m grade. Therefore, detailed-ization of the foam of the inert gas in this invention is needed from the technical technical problem of both the aforementioned deoxidation and a dehydrogenation, and it turns out that this is a problem peculiar to copper alloy melted copper. In addition, since it was difficult to actually measure the diameter of an inert gas detailed foam in hot melted copper, the water model which used water instead of melted copper performed measurement of the aforementioned diameter of an inert gas detailed foam. A convention of the diameter of an inert gas detailed foam in this invention more specifically first, the deoxidation of the aforementioned this invention and the effect of a dehydrogenation can be attained (or it cannot attain) It asks for the rotational frequency of the moving vane in melted copper by the stirring experiment of the melted copper in actual *****, the state of the inert gas foam when carrying out the reappearance examination of the rotational frequency of this moving vane with the water model by the experiment facility which imitated ***** is converted into a video signal, and it is carrying out by measuring the diameter of a foam from this image. The result of this water model corresponds well with the diameter of a foam guessed from the case of actual melted copper.

[0032] Furthermore, the mechanism of ***** of this invention is a thing of the inclusion for which oxide system inclusion is mainly reduced by the deoxidation of the aforementioned melted copper. Usually, the oxygen in melted copper exists with the gestalt of oxide system inclusion, such as not the gestalt of dissolved oxygen but this Cu_2O . Therefore, it is $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{O}$ by the deoxidation of the aforementioned melted copper. According to a reaction, oxide system inclusion carries out reduction decomposition, and the oxide system inclusion in melted copper decreases sharply below into 20 ppm by the amount conversion of oxygen. Consequently, in case melted copper is filtered with the filter made from a ceramic prepared in the aforementioned ***** and the inclusion in melted copper removes, the load of a filter mitigates sharply. Therefore, the removal efficiency in filters, such as carbide system inclusion which was not removed by the deoxidation of the aforementioned melted copper, either and unreacted oxide system inclusion, also becomes high. Moreover, as a result of the absolute magnitude of the load of the filter by oxide system inclusion mitigating sharply, the blinding of a filter is mitigated and the life of a filter is extended. Consequently, the productivity of the dissolution and casting is checked by exchange of a filter etc., or the aforementioned problems, like dissolution cost becomes high are improved sharply.

[0033] In addition, the amount of oxygen in which melted copper is preferably contained by refinement of this invention in melted copper is 20 ppm. It is 10 ppm preferably hereafter. Hereafter, since 0.2 ppm or less defecate the amount of hydrogen preferably 0.5 ppm or less, it becomes unnecessary to filter melted copper with the filter prepared in *****, and to remove inclusion of the oxide system in melted copper depending on a copper form or copper product demand characteristics. However, in the copper alloys for [with especially severe product demand characteristics / as which in other words the cleaning of melted copper is required] electronic material, it is desirable after refinement in the aforementioned ***** to remove inclusion from the oxide system or other carbide systems in melted copper, or refractories further with the ceramic filter formed in ***** on a guarantee of quality. In addition, for example, this ceramic filter has the thermal resistance and intensity which can also bear the temperature and the thermal shock of melted copper, it is products made from a ceramic, such as an alumina, a mullite, and a silicon carbide, and it is desirable to use a noodle or a honeycomb-like porosity object.

[0034] In this invention, it is also one of the features to use the carbon system solid-state reducing agent which does not produce the secondary pollution of a molten metal, and inert gas not using compounds, such as flux which is easy to produce the secondary pollution of melted copper, as explained above.

[0035]

[Embodiments of the Invention] It is drawing 1 about the embodiment of this invention refinement method. Or 3 It is shown. namely, this invention refinement method is enforced -- induction furnace 2 Mold 4 ***** 3 which **** after set and come out, being and securing the processing time or ***** length which can demonstrate the effect of this invention refinement method also in ***** 3 -- as much as possible -- just before casting (downstream of ***** 3) It is desirable to carry out. the inert gas used for this invention refinement method -- ***** 3 Nozzle 5 inserted in the bottom of melted copper from the upper part And nozzle 5 Moving vane 6 prepared at the nose of cam Detailed air bubbles 7 ***** -- it blows in into the bottom of melted copper, and deoxidation and a dehydrogenation are performed In addition, drawing 1 Or 3 It is a nozzle 5 then. 1 It is ***** 3 although only the book is indicated. Over a longitudinal direction, two or more may be prepared and an arrangement number, an interval, etc. of a nozzle are suitably chosen according to conditions, such as an amount of a copper alloy.

[0036] Charcoal, corks, etc. are illustrated as a carbon system solid-state reducing agent in this invention. It does not need to be powder, and the size in the range used for usual of these carbon system solid-state reducing agent is massive, and it is good. Since it is easy to produce the secondary pollution of melted copper by the component of a solid-state reducing agent as these described above, although there were Metal calcium, a metal Mg, a metal aluminum, etc. as a solid-state reducing agent generally used, although it is not fundamentally used in this invention, it is the range which does not produce the secondary pollution of this melted copper, and being used auxiliary is permitted in order to raise the reduction capacity of a carbon system solid-state reducing agent. Drawing 1 Or 3 It is this carbon system solid-state reducing agent 8 as shown. The whole surface of the front face of the melted copper of ***** is added with a wrap form for reoxidation of melted copper, prevention of the resorption of hydrogen, and the improvement in refinement efficiency of melted copper.

[0037] Inert gas supply nozzle 5 used for this invention refinement method At a nose of cam, it is a nozzle 5. Drawing 2 (A)

which looked at the point from the lower part, and nozzle 5 Moving vane 6 (drawing 1 4 **) prepared in the shape of a cross joint as shown in the drawing of longitudinal section 2 of a point (B) This moving vane 6 Prepared slit S It is prepared in one. and nozzle 5 Moving vane 6 by rotation drive (a driving source is not shown) while the stirring force of melted copper arises by rotation -- the aforementioned nozzle 5 Slit S the inert gas which led and was blown into melted copper shears on the turning effort of a moving vane 6 -- having -- detailed air bubbles 7 ** -- it is carried out, and rises to surface or moves in the inside of melted copper as having described above -- detailed-izing of the air bubbles of this inert gas -- desirable -- 1mm It is so desirable that the shearing force of a moving vane is large in order to make it detailed in the following diameters of air bubbles. The stirring force of melted copper increases, so that it is so desirable that there are many rotational frequencies of a moving vane and there are many rotational frequencies of a moving vane, in order to increase this shearing force. Therefore, it is 1400r.p.m although more than 200r.p.m of the rotational frequency of a moving vane is desirable also at the lowest when the diameter of a moving vane is set to 100 - 400mm phi. If it exceeds, possibility of disturbing the flow of the melted copper in ***** itself will arise. therefore, the rotational frequency of a moving vane -- desirable -- 200 - 1400r.p.m the range -- it considers as the range of 400 - 800r.p.m more preferably moreover -- although more ones of the number of moving vanes are also good in order to make the aforementioned shearing force detailed in increase and the diameter of a foam -- the shape of a cross joint -- 4 ***** -- things are desirable on intensity or work in addition, the graphite which has thermal resistance and intensity so that this nozzle and moving vane can also bear the temperature of melted copper, and the thermal shock of high-speed rotation and SiC etc. -- it considers as mixture or the composite of the product made from a ceramic, or these ceramics

[0038] as the inert gas in this invention -- nitrogen (N₂), an argon (Ar), and carbon dioxide (CO₂) etc. -- it is illustrated However, since nitrogen is absorbed by copper alloy melted copper and the mechanical property of a copper alloy may be degraded, the inert gas used from this point has a desirable argon. More possible ones of the amount of entrainments of inert gas are desirable, considering blowing the detailed foam of inert gas into the pars basilaris ossis occipitalis of the melted copper which flows down ***** which is the mechanism of refinement of the aforementioned this invention comparatively so much, enlarging the amount of diffusion which falls out from the melted copper pars basilaris ossis occipitalis of the detailed foam of inert gas on a melted copper front face, promoting the mass transfer in melted copper, and accelerating and promoting the reaction rate of deoxidation and a dehydrogenation. For the concrete amount, although it changes with amounts of melted copper which flow down ***** is 20NI/at the range of the usual ***** of 1-10t / hr. It carries out to more than a part. However, since the flow of the melted copper in ***** itself is disturbed even if it makes [many / not much] it, it is desirable to carry out an upper limit to a part for 100NI(s)/.

[0039] furthermore, aforementioned drawing 3 as having been shown -- guidance fusion furnace 2 from -- ***** 3 **** makes these furnaces turn and tilt to ***** , and from ***** of a furnace, towards ***** , melted copper gives fall and is ****(ed). And in the portion which gives fall and **** the melted copper between casting machines from such a fusion furnace, melted copper involves in oxygen, moisture, etc. in air atmosphere, and it becomes easy to absorb it. Therefore, in order to prevent the oxygen in the melted copper by this, and the increase in the amount of hydrogen, it is desirable to carry out the seal of the melted copper in **** by inert gas. And it faces carrying out the seal of the melted copper, and is drawing 3. It is covering 9 about the atmosphere from ***** of a furnace to the melted copper point of fall of ***** so that it may be shown. It covers and is covering 9. The mode which introduces inert gas in covering from an inlet 10, carries out the seal of the melted copper by this inert gas, and prevents absorption of the oxygen in air atmosphere or moisture is desirable. With this seal, the oxygen in the melted copper ****(ed) by ***** and the increase in the amount of hydrogen can be suppressed, and it becomes possible to mitigate the load of this invention refinement method in *****.

[0040] In addition, in this invention refinement method, it can carry out combining the existing refinement method in the aforementioned fusion furnace. With this invention refinement method, it is 10 ppm about the amount of oxygen of melted copper as described above. It is 20 ppm about the amount of inclusion preferably 0.2 ppm or less 0.3 ppm or less in the amount of the following and hydrogen. Being able to make it below, fundamentally, the existing refinement method in a fusion furnace or a holding furnace becomes unnecessary depending on a copper form or a copper product demand property. However, in the copper alloys for [with especially a severe product demand property / as which in other words cleaning is required more] electronic material, it is [direction] desirable on a guarantee of quality, and is desirable also in the point whose impurity load [as opposed to / combined with the existing refinement method in the aforementioned fusion furnace or ***** , and / this invention refinement method] decreases. Therefore, publication number 5-25559 for promoting the deoxidation in the aforementioned melted copper A number, Patent 2561986th A number or patent 2561987th While covering with charcoal etc. the melted copper front face in an induction furnace indicated by the number official report etc. Inert gas may be blown and you may carry out, combining suitably the method of performing deoxidation, and the method of filtering melted copper with the filter prepared in ***** after this invention refinement in ***** , and removing inclusion in melted copper. The method of forming a porous ceramic filter especially in ***** , and removing inclusion in melted copper is effective in removal or reduction of non-oxide system inclusion, such as carbide system inclusion which cannot be reduced by the deoxidation of this invention, either.

[0041]

[Example] Next, the example of this invention is explained. The 9t RF guidance fusion furnace of air atmosphere is used, and it is Cu-Fe. A system and Cu-Sn A system and Cu-Mn A system and Cu-Mg A system and Cu-nickel A system and Cu-Cr It is the temperature (1200-1250 degrees C) of melting point +150 ** of each alloy about a dissolution raw material to obtain each copper alloy of a system. It dissolved and the amount of alloy contents was adjusted. In addition, Cu-Fe A system is Cu-0.1Fe-0.03P and Cu-Sn. A system considers as the copper alloy for leadframe material of Cu-1.8nickel-0.4Si-1.0Zn, and Cu-3.2nickel-0.7Si-1.25Sn-0.3Zn and Cu-nickel systems are other Cu-Mn. A system and Cu-Mg A system and Cu-Cr The system

was taken as the copper alloy which 0.2-1 % Contains Mn, Mg, and Cr respectively. Each dissolution process covered the whole melted copper surface surface with charcoal, and performed it. And after this dissolution, the fusion furnace was tilted and each melted copper was ****(ed) to *****. The fall of a fusion furnace and ***** is about 1m and the **** speed of ***** (molten-metal speed) A depth of 100mm of the melted copper flow in 4.5 t/hr and ***** and melted copper temperature were 1150-1200 degrees C.

[0042] Aforementioned drawing 3 of the fall section of the fusion furnace among the refinement conditions in ***** of each of these melted copper, and ***** Shown seal service condition (existence of the seal of argon inert gas) After changing various inert gas entrainment conditions in ***** , and melted copper barrier filter service conditions after an inert gas entrainment, the ingot of a copper alloy was manufactured. In addition, a melted copper barrier filter is the porosity board of the shape of a noodle made from an alumina of 50mm thickness. (the Kobe steel make, tradename act sir MIKKU) It used. moreover, the inert gas entrainment for melted copper refinement -- an argon -- using -- drawing 2 the shown nose of cam -- the shape of a cross joint -- 4 one nozzle with a nozzle radius of 100mm (300mm of diameters of a moving vane) which prepared the moving vane of ** -- carrying out -- the amount of argon gas entrainments -- 20 - 60Nl/a part -- the rotational frequency of a moving vane -- 200 - 1000r.p.m up to -- it changed and carried out in the range furthermore, an argon gas entrainment -- the example of invention -- melted copper bottom on [the bottom of ***** to] 20mm (from the bottom of ***** to the inside of 1 / 3 melted-copper depth) ** -- carrying out -- the example of comparison -- the bottom of ***** in this melted copper bottom and on [the bottom of ***** to] 50mm to 1/3 The melted copper depth (upper limit of this invention) It considered as the inside of the upper part of the melted copper to exceed. In addition, table 1 Diameter of air bubbles by this nozzle entrainment (it measures with the aforementioned water model) Although indicated, the thing of the diameter size of air bubbles does not use the aforementioned moving vane, but it is the usual lance (pipe which prepared the hole at the nose of cam). Argon gas is blown. And the melted copper before refinement in ***** , the oxygen of the cast piece cast with the mold after refinement, and hydrogen were measured and compared. It is Table 1 about the above refinement conditions and impure amount of resources of a copper alloy. It is shown.

[0043] Table 1 a shell -- although example No.of invention1-10 have the impure amount of resources as high as 200-250 ppm of oxygen, and 3-5 ppm of hydrogen in the melted copper in ***** in front of copper alloy casting a clear passage -- 10 ppm of oxygen of a copper alloy cast piece The following and the very low level of 0.3 ppm or less of hydrogen decrease. Moreover, since it will become the same as the aforementioned amount of oxygen if the amount of oxide system inclusion is also converted into the amount of oxygen, it is Table 1. Considering the amount level of oxygen, the very low level below 20 ppm decreases. in addition, the fall section of a fusion furnace and ***** -- aforementioned drawing 3 No. which did not give the seal of the shown argon gas -- as for 2 and 10, as compared with the example of invention which gave the seal, the amount of the oxygen in the melted copper in ***** in front of copper alloy casting and hydrogen has become comparatively high, and the seal effect of argon gas appears furthermore, also in the example of invention The diameter of a foam of No.1 with comparatively as few rotational frequencies of a moving vane as [200r.p.m], No.6 with comparatively as few amounts of entrainments of argon gas as [a part for 20l./, and argon gas is 2mm. In No.9 which did not remove inclusion with the filter after refinement by comparatively large No.8 and ***** Respectively, although the level of the impure amount of resources of a cast piece is this invention within the limits, compare it with other examples of invention. It is high. Therefore, the predominance of each desirable conditions of this invention refinement method is known. Moreover, as for the life of the aforementioned filter of the example of invention, extension of a 3 to 10 times as many time as the life of the filter of the example of comparison was accepted, considering observation of the blinding state of a filter.

[0044] On the other hand, example No.of comparison11 -14 are 10 ppm of oxygen of the copper alloy ingot of this invention generally. It exceeds a convention of the following and 0.3 ppm or less of hydrogen, and the impure amount of resources is high. Especially, example No.of comparison 11 and 13 are equivalent to the ***** refinement method of the aforementioned publication-number No. 212300 [six to] official report except for object copper. 1mm Except for the entrainment position of argon gas, such as having blown the following diameters of a detailed foam so much, in spite of being in an invention condition, the entrainment position of argon gas is not the melted copper pars basilaris ossis occipitalis of this invention but the upper part of melted copper, and the impure amount of resources has separated from this invention range more highly. Moreover, since example No.of comparison 12 which only blew argon gas by the nozzle, and 14 become big and rough [a foam] not using a moving vane, the impure amount of resources is high rather than the aforementioned example No.of comparison 11, and 13. Therefore, the above result shows the importance of each requirement for this invention.

[0045]

[Table 1]

略号	区分	Cu合金系	移送槽での溶銅への不活性気吹き込み				精錬後の フィルタ使用	溶銅溶 差部の 不活性 ガス	移送槽溶銅		鋳片	
			気泡径 mm	吹き込み 溶銅位置	回転数 rpm	吹き込み 量 Nl/分			O ₂ ppm	H ₂ ppm	O ₂ ppm	H ₂ ppm
1	発明例	Cu-Fe 系	1mm 以下	溶銅底部	200	40	有り	有り	200	3	10	0.3
2	発明例	Cu-Fe 系	1mm 以下	溶銅底部	400	40	有り	無し	250	4	8	0.1
3	発明例	Cu-Fe 系	1mm 以下	溶銅底部	800	40	有り	有り	200	3	5	0.1
4	発明例	Cu-Fe 系	1mm 以下	溶銅底部	1000	40	有り	有り	200	3	5	0.1
5	発明例	Cu-Sn 系	1mm 以下	溶銅底部	600	60	有り	有り	200	3	5	0.1
6	発明例	Cu-Sn 系	1mm 以下	溶銅底部	600	20	有り	有り	200	3	10	0.3
7	発明例	Cu-Mn 系	1mm 以下	溶銅底部	600	40	有り	有り	200	3	5	0.1
8	発明例	Cu-Mg 系	2mm	溶銅底部	600	40	有り	有り	200	3	7	0.1
9	発明例	Cu-Ni 系	1mm 以下	溶銅底部	600	40	無し	有り	200	3	6	0.1
10	発明例	Cu-Cr 系	1mm 以下	溶銅底部	600	40	有り	無し	250	5	7	0.1
11	比較例	Cu-Fe 系	1mm 以下	溶銅上部	600	40	有り	有り	200	3	31	0.7
12	比較例	Cu-Fe 系	大 *	溶銅底部	600	40	有り	有り	200	3	25	0.7
13	比較例	Cu-Sn 系	1mm 以下	溶銅上部	600	40	有り	有り	200	3	35	0.7
14	比較例	Cu-Sn 系	大 *	溶銅底部	600	40	有り	有り	200	3	22	0.8

*気泡径の大きいものは、回転羽根を使用せずにランス(孔あきパイプ)により吹き込んだものである。

[0046]

[Effect of the Invention] It is 20 ppm about the amount of oxygen which can remove simultaneously the oxygen in copper alloy melted copper, hydrogen, and oxide system inclusion, and is contained in the copper alloy ingot after refinement in case a copper alloy is dissolved and cast in an induction furnace according to the refinement method of the copper alloy of this invention, as explained above. They are 0.5 ppm about the amount of the following and hydrogen. It is 20 ppm by the amount conversion of oxygen about the amount of the following and inclusion. It can consider as the following. therefore, especially, the quality of the copper alloy for electronic material, such as a leadframe, can be boiled markedly, and can be raised, and it becomes possible to expand the use of a copper alloy

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-92837

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) Int.Cl.⁸
C 2 2 B 15/14

識別記号

F I
C 2 2 B 15/14

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-255184

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月19日

(71) 出願人 000001199
株式会社神戸製鋼所
兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号
(71) 出願人 591081055
神鋼メタルプロダクツ株式会社
福岡県北九州市門司区小森江2丁目2番1号
(72) 発明者 大隅 研治
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(74) 代理人 弁理士 明田 莞

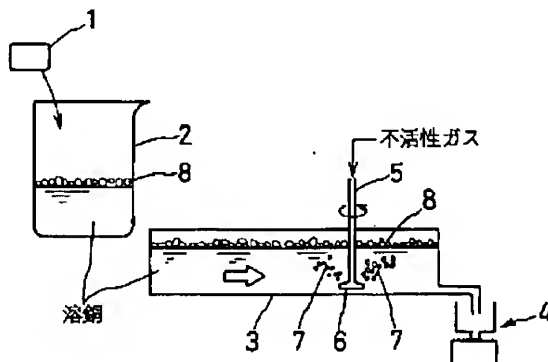
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅合金の精錬方法

(57) 【要約】

【課題】 銅合金を誘導炉にて溶解・鑄造する際、銅合金溶銅中の高いレベルの酸素、水素、好ましくは介在物を同時に除去しうる精錬方法を提供する。

【解決手段】 銅合金を誘導炉2により溶解し、溶銅を移湯樋3を通じて鋳型4に供給する際、移湯樋3において溶銅を精錬する方法であって、移湯樋3を流下する溶銅表面をカーボン系固体還元剤8にて被覆するとともに、先端に回転羽根6を有するノズル5を溶銅中に装入して、移湯樋3を流下する溶銅の底部に不活性ガスの微細気泡7を吹き込み脱酸および脱水素を行い、銅合金錠塊中に含まれる酸素を20ppm以下および水素を0.5ppm以下にそれぞれ低減することである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅合金を誘導炉により溶解し、溶銅を移湯樋を通じて鑄型に供給する際、移湯樋において溶銅を精錬する方法であって、移湯樋を流下する溶銅表面をカーボン系固体還元剤にて被覆するとともに、先端に回転羽根を有するノズルを溶銅中に装入して、移湯樋を流下する溶銅の底部において不活性ガスの微細気泡を吹き込み脱酸および脱水素を行い、銅合金鑄塊中に含まれる酸素を20ppm以下および水素を0.5ppm以下にそれぞれ低減することを特徴とする銅合金の精錬方法。

【請求項2】 前記不活性ガスの微細気泡吹き込み位置の上限を、移湯樋の底部から溶銅深さの1/3までの高さ部分とする請求項1に記載の銅合金の精錬方法。

【請求項3】 前記吹き込み不活性ガスを、前記溶銅中に装入した回転羽根の剪断力により、気泡径が1mm以下の微細気泡とする請求項1または2に記載の銅合金の精錬方法。

【請求項4】 前記銅合金鑄塊中に含まれる酸素を10ppm以下に低減する請求項1乃至3のいずれか1項に記載の銅合金の精錬方法。

【請求項5】 前記銅合金鑄塊中に含まれる水素を0.2ppm以下に低減する請求項1乃至4のいずれか1項に記載の銅合金の精錬方法。

【請求項6】 前記カーボン系固体還元剤を木炭および/またはコークスとする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の銅合金の精錬方法。

【請求項7】 前記移湯樋における精錬を、鑄型の直前で行う請求項1乃至6のいずれか1項に記載の銅合金の精錬方法。

【請求項8】 前記移湯樋における精錬後、移湯樋に設けたフィルターにより溶銅を濾過して溶銅中の介在物の除去を行う請求項1乃至7のいずれか1項に記載の銅合金の精錬方法。

【請求項9】 前記誘導炉から移湯樋へ溶銅を落差をつけて移湯する部分において、不活性ガスにより移湯中の溶銅をシールする請求項1乃至8のいずれか1項に記載の銅合金の精錬方法。

【請求項10】 前記銅合金が電子材料用である請求項1乃至9のいずれか1項に記載の銅合金の精錬方法。

【請求項11】 前記銅合金がリードフレーム用である請求項1乃至10のいずれか1項に記載の銅合金の精錬方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、銅合金の精錬方法に関し、特に、溶解炉から鑄型（鑄造機）の間に設けられた移湯樋において銅合金の溶銅を精錬する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 銅および銅合金は、その優れた電気およ

び熱伝導性、加工性などの特性を生かして、板や条材、管や棒材などの製品に加工されて、電子、電気、あるいは熱交換などの分野で多用されている。この内、特にリードフレームなどの電子材料用銅合金の前記板や条材、あるいは熱交換器用管材などの塑性加工乃至成形加工製品は、図1に示す通り、電気（精錬）銅や銅スクラップなどの主原料1を誘導炉2により溶解し、誘導炉2において溶銅中の酸素、水素、介在物の除去を行うとともに、Cu-Fe系、Cu-Sn系、Cu-Mn系、Cu-Mg系、Cu-Ni系、Cu-Cr系などの銅合金に成分調整した後に、この溶銅を移湯樋3を通じて鑄造機の鑄型4に注湯し鑄塊（鑄片）とする。そしてこの鑄塊をソーキング炉において均質化熱処理を施したのち、熱間圧延などの熱間加工および冷間圧延や冷間引き抜きなどの冷間加工を行って、前記所望製品形状に加工し、調質のための熱処理や、耐食性やハンダ付け性向上目的などの表面処理を行い、各銅合金製品とする。

【0003】 本発明が対象とする銅合金の場合は、添加合金元素の成分調整をする必要があり、かつ、その添加合金元素やその量が異なるため、各銅合金系の溶解を行う際には、直前のロッドの銅合金残渣の洗浄を含めてバッチで行う必要がある。このため、銅合金の溶解には図1に示す誘導炉（高周波誘導溶解炉）2が用いられる。これに対し、純銅の場合は、添加合金元素の成分調整をする必要が無いので、前記誘導炉2に代えて、連続的な溶解が可能なシャフト炉が用いられるとともに、溶銅を移湯樋を通じて一端保持炉に移湯し、該保持炉において酸素、水素、介在物の除去を行った後に、更に移湯樋を通じて鑄型に注湯し鑄塊とされる。

【0004】 このような銅合金製品の品質を決定する大きな因子のうちの一つは、銅合金溶湯の品質であり、この溶湯の品質の中でも不純物量の制御が大きな比重を占める。そして、この不純物の中でも、酸素、水素等のガスおよび介在物の管理が重要となる。

【0005】 これら不純物のうち、まず、酸素は銅合金製品の機械的性質や加工性、更には導電性などに悪影響を及ぼし、できるだけ低減することが望ましい。特にリードフレームなどの厚みが1mm以下の電子材料用薄肉銅合金では、酸素は、前記所定形状への銅合金の加工中や製品としての使用中に、銅合金に割れや表面欠陥を発生させる問題を引き起こすため、20ppm以下、望ましくは10ppm以下の低い含有量レベルにすることが必要である。

【0006】 また、水素は前記所定形状への銅合金の加工中や製品としての使用中に、銅合金製品にふくれを生じさせ表面の平滑性やめっき処理性を阻害し、また水素脆化の原因となるので、できるだけ低減することが望ましい。特に、Cu-0.1Fe-0.03P、Cu-1.8Ni-0.4Si-1.0Zn、Cu-3.2Ni-0.7Si-1.25Sn-0.3Zn、Cu-2.3Fe-0.03P-0.1Zn、Cu-3.2Ni-0.7Si-1.0Znからなる組成の種々のリード

フレーム材など、厚みが1mm以下の電子材料用薄肉銅合金では、水素は0.5ppm以下、望ましくは0.2ppm以下の低い含有量レベルにすることが必要である。

【0007】更に、前記溶銅中の酸素量によって決まる酸化物、あるいは炭化物などの介在物は銅合金製品の表面欠陥の原因となり、表面の均一性が要求される用途に対しては致命的な問題となるため、できるだけ低減することが望ましい。特にリードフレーム材などの厚みが1mm以下の電子材料用薄肉銅合金材では、前記問題から特に酸化物を、酸素量に換算して、20ppm以下、望ましくは10ppm以下の低い含有量レベルにすることが好ましい。

【0008】一方、銅合金の溶解に用いる前記誘導炉は、密閉し易く還元性雰囲気にしやすい筒状のシャフト炉と違って、密閉しにくいルツボ型であり、銅合金の溶解は基本的に大気雰囲気下で行われることになる。このため、溶解工程における大気雰囲気から、酸素が溶銅中に吸収されやすく、また、銅原料(原料中あるいは原料に付着している水分など)に含まれる酸素も、溶銅中への酸素混入源となる。また、水素は、前記酸素と同様に、銅原料(原料中あるいは原料に付着している水分など)に含まれる分と、前記溶解工程における大気雰囲気から溶銅中に吸収される水分が混入源となる。

【0009】更に、溶銅を誘導炉から移湯樋3に移湯する際、図3に示す通り、誘導炉2の溶湯口と移湯樋3には落差があり、この落差を流下して溶銅は移湯樋3に移湯される。したがって、この移湯の際の大気の巻き込みにより、前記溶解中の大気雰囲気からの吸収と合わせ、合金銅の場合には、前記純銅に比して、溶銅中の酸素、水素の量および酸化物系介在物の量が必然的に多くなる。そして、前記銅合金の溶解において、通常は、木炭などの固体還元剤で溶銅表面をカバーし、溶解工程における大気雰囲気からの酸素の溶銅中への吸収を防止する方法が採用されているが、この方法は酸素の抑制には効果があるものの、前記固体還元剤が必然的に含む水素が、逆に溶銅中に吸収されて、溶銅中の水素量を高める結果となっている。しかも銅合金系は、前記Fe、Sn、Mn、Mg、Ni、Crなどの、純銅系に比して酸化しやすい合金元素を含んでおり、その分、溶銅中の酸素量も比較的多くなる。したがって、前記銅合金の通常の溶解・ casting 工程における、 casting 直前の移湯樋での溶銅中の不純物量は、酸素50~500ppm、水素5ppm、酸化物200~300ppm(但し、酸素量に換算して)程度の高い量となる。

【0010】従来から、これら銅乃至銅合金の不純物の低減のための精錬が、前記溶解炉である誘導炉を中心に行われている。このうち、酸素の低減手段としては、前記した通り、通常は、木炭などの固体還元剤で溶銅表面をカバーし、溶解工程における大気雰囲気からの酸素の溶銅中への吸収を防止する方法が採用されている。

【0011】また水素の低減手段として、通常は、溶銅

中の酸素量を例えば250~500ppmに制御(上昇)させて、この酸素により、水素を酸化、揮発、あるいはスラグ中に取り込む方法、あるいは前記溶解を真空中で行い、水素を揮発させる方法などがある。

【0012】また、介在物は、主として、前記移湯樋に設けたセラミック製の耐熱性の多孔質フィルターにより溶銅を濾過して除去を行う。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの従来技術には各々問題がある。まず、酸素の低減手段としての木炭などの固体還元剤で溶銅表面をカバーする方法は、溶解工程における大気雰囲気からの酸素の溶銅中への吸収防止効果はあるものの、溶銅中に既に存在する酸素の積極的な脱酸乃至低減効果は小さいし、前記したように、逆に水素の溶銅中への吸収を促進する問題もある。

【0014】このため、溶銅中の脱酸を促進するために特開平5-25559号や、特許第2561986号、或いは特許第2561987号などの公報では、誘導炉などの溶解炉内の溶銅表面を木炭などにより被覆するとともに、不活性ガスを吹き込み、 $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ なるブードワ反応を促進させ、脱酸を行うことが開示されている。しかし、同公報のように不活性ガスを吹き込んでも、誘導炉内の溶銅全体は、基本的に静止した状態であるので、前記ブードワ反応の反応速度は遅く、溶銅全体に十分な脱酸効果を得るためには20~30分程度の処理時間が必要となる。言い換えると、これらの精錬方法は、十分に精錬処理のための時間をとれる溶解炉で行うのに適した方法と言える。

【0015】次に、水素の低減手段として、前記溶銅中の酸素量を上昇する方法は、水素の低減効果はあるものの、その分溶銅中の酸素量を上昇させることになる。また、前記溶解を真空中で行い水素を揮発させる方法も、生産性が悪くなるとともに真空保持のための設備費や溶解コストが高くなるなどの問題がある。

【0016】更に、介在物を、前記移湯樋に設けた多孔質セラミックなどの耐熱性のフィルターにより溶銅を濾過して除去する方法も、介在物の除去効率を上げるためには、フィルターの孔乃至メッシュを細かくする必要があるが、反面フィルターが目詰まりし易い。したがって、フィルターの交換などにより溶解・ casting の生産性が阻害されたり、溶解コストが高くなるなどの問題がある。

【0017】従って、これら従来の精錬技術では、溶銅中の酸素、水素、介在物の除去を行う場合、低減できる不純物量に限界があるとともに、各々新たな弊害を生む可能性が避けられない。このため、従来の精錬技術では、銅合金溶銅中の不純物を、前記高いレベルから、酸素を20ppm以下および水素を0.5ppm以下、酸化物を20ppm以下に低減することはできず、 casting される溶銅中には、不純物が前記レベル程度含まれることが多い。した

がって、従来の精錬技術では、これら不純物の含有による前記製品不良発生が避けがたかったのが実情である。【0018】そしてまた、これら従来技術の致命的な問題は、これら技術によって溶解炉出側の溶銅中の不純物量をある程度低減しえたとしても、その後の前記移湯時の大気巻き込みによる不純物量の増加分を抑制しえないことである。したがって、銅合金鑄造直前の移湯桶における溶銅中の高い不純物量(酸素50~500ppm、水素5ppm、酸化物200~300ppm)を、酸素10ppm以下および水素0.3ppm以下、酸化物20ppm以下の極めて低いレベルに低減するためには、どうしても移湯桶において、鑄造直前の溶銅を精錬し不純物を低減する必要が生じる。そして、移湯桶における限られた時間では、前記特開平5-25559号や、特許第2561986号、或いは特許第2561987号などの公報に開示された処理時間のかかる精錬方法を移湯桶の精錬方法に適用したとしても、移湯桶における溶銅中の高い不純物量を、前記極めて低いレベルに低減することは到底できない。

【0019】この移湯桶において、溶銅を精錬し不純物を低減する方法として特開平6-212300号公報がある。同公報には、純銅系のP含有低酸素銅を、密閉し易く還元性雰囲気にしやすいシャフト炉により溶解し、次いで該溶銅を保持炉、移湯桶を通じて連続的に鑄型に供給する際、移湯桶において溶銅を精錬する方法が開示されている。そして、この移湯桶における精錬内容は、移湯桶を流下する溶銅表面をカーボン系固体還元剤にて被覆するとともに、先端に回転羽根を有するノズルを溶銅中に装入して、移湯桶を流下する溶銅に不活性ガスの微細気泡を吹き込んで行い、溶銅中に含まれる酸素を10ppm以下および水素を0.3ppm以下にそれぞれ低減する技術である。

【0020】しかし、同公報の技術は前記した通り、純銅系を対象とし、大気からの酸素吸収量や水素吸収量の少ない、還元性雰囲気にて連続的な溶解が可能なシャフト炉-保持炉-移湯桶による鑄造を対象としている。しかもこの技術が対象とする純銅系は、前記した通り、銅合金に比して酸化しやすい元素を含んでおらず、その分、溶銅中の酸素量も比較的少ない。したがって、鑄造直前の移湯桶での溶銅中の不純物量は、せいぜい酸素30~40ppm、水素2~3ppm、酸化物50~100ppm程度の量であり、この溶銅から、これら不純物を前記低いレベルまで低減することは、比較的容易に行うことができる。

【0021】これに対し、本発明が対象とする銅合金の場合には、前記した通り、溶銅中に不純物が含まれ易い工程により製造されている。そして銅合金の場合は、Fe、Sn、Mn、Mg、Ni、Crなどの、純銅系に比して酸化しやすい元素を含んでいる。したがって、鑄造直前の移湯桶における溶銅中の不純物量は、前記した通り、同公報よりも数段高いレベルとなっている。したがって、本発明者らが知見したところによれば、前記特開平6-2123

00号公報の移湯桶における純銅系の精錬技術では、高いレベルの不純物を含む銅合金溶銅を、溶銅が流下する移湯桶中の時間的乃至容量的に限られた中で、溶銅全体を均一に、しかも、特にリードフレーム等の電子材料用に溶銅中の不純物量を前記したレベルにより低減することには限界がある。

【0022】本発明はこれら従来技術の問題点に鑑み、銅合金を誘導炉にて溶解・鑄造する際、銅合金溶銅中の高いレベルの酸素、水素、好ましくは酸化物系介在物を同時に除去しうる、より具体的には、精錬後の銅合金鑄塊中に含まれる酸素量を20ppm以下、好ましくは10ppm以下、水素量を0.5ppm以下、好ましくは0.2ppm以下としうる精錬方法を提供することを目的とする。

【0023】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明に係る銅合金の精錬方法は、銅合金を誘導炉により溶解し、溶銅を移湯桶を通じて鑄型に供給する際、移湯桶において溶銅を精錬する方法であって、移湯桶を流下する溶銅表面をカーボン系固体還元剤にて被覆するとともに、先端に回転羽根を有するノズルを溶銅中に装入して、移湯桶を流下する溶銅の底部に不活性ガスの微細気泡を吹き込み脱酸および脱水素を行い、銅合金鑄塊中に含まれる酸素を20ppm以下、好ましくは10ppm以下、および水素を0.5ppm以下、好ましくは0.2ppm以下、そして好ましくは介在物としての酸化物量を20ppm以下(但し、酸素量に換算して)にそれぞれ低減することを要旨とする。

【0024】本発明の基本的原理は、移湯桶を流下する溶銅表面を固体還元剤にて被覆することにより、大気雰囲気からの酸素や水素の溶銅中への吸収を防止した上で、溶銅中の酸素と前記固体還元剤との接触反応を、不活性ガスの微細気泡のバブリング乃至攪拌と移湯桶を流下する溶銅の流動によって促進し、溶銅中の酸素を低減(脱酸)する。また、不活性ガスの微細気泡のバブリングにより、この微細気泡と溶銅中の水素との接触反応を促進して、微細気泡中に水素を取り込み、溶銅中の水素を低減する。更に、前記溶銅中の脱酸により、還元可能な特にCu₂Oなどの酸化物系介在物が還元分解され、介在物が低減される。

【0025】そして本発明では、この精錬の際、先端に回転羽根を有するノズルを溶銅中に装入して、移湯桶を流下する溶銅の底部に不活性ガスの微細気泡を比較的多量に吹き込み、不活性ガスの微細気泡の溶銅底部から溶銅表面に抜ける放散量を大きくして、前記不活性ガスの微細気泡を比較的多量吹き込みと相まって、溶銅における物質移動を促進して、脱酸と脱水素の反応速度を加速・促進することが特徴である。この脱酸と脱水素の反応速度を加速・促進させるためには、不活性ガスの微細気泡を、可能な限り、移湯桶を流下する溶銅の底部において吹き込むことが必要である。前記特開平6-212300

号公報は、前記本発明の基本的原理は共通であるものの、この不活性ガスの微細気泡を溶銅の底部に吹き込む技術思想の開示はなくその図や実施例からすると移湯樋の溶銅の上部乃至中部から不活性ガスの微細気泡を吹き込んでいる。

【0026】本発明者らが検討した結果、通常の銅合金の溶解・鋳造に用いられる移湯樋の深さの範囲と溶銅深さの範囲では、本発明における溶銅底部とは、移湯樋を流下する溶銅流れの底部である。不活性ガス吹き込み位置は、溶銅流れに対し深いほど溶銅の脱酸と脱水素の効果が大きい。因みに、この不活性ガス吹き込み位置の上限は、移湯樋の底部（移湯樋の溶銅と接触する底部面）から溶銅深さの1/3の高さまでの部分であり、これを越える溶銅上部への吹き込みでは、不活性ガス吹き込み位置より下部における溶銅中の不活性ガスの微細気泡量が少なくなり、この溶銅下部乃至底部の脱酸と脱水素の反応速度を加速・促進することができず、溶銅全体の均一でかつ所望の不純物低減効果が無くなる。また、不活性ガス吹き込み位置の下限は、前記回転羽根が、移湯樋の底部に接触しない位置までである。これ以上深くなると、前記回転羽根（インペラー）が、移湯樋の底部に衝突乃至接触してしまう。

【0027】更に、前記吹き込み不活性ガスの効果を発揮させるためには、できるだけ微細な、具体的には気泡径が1mm以下の微細気泡とすることが好ましい。この微細気泡化のため、溶銅中に装入したノズル先端に設けた回転羽根を用い、この回転羽根の剪断力により微細気泡とすることが好ましい。この回転羽根を用いることにより、不活性ガスによる溶銅のバブリング乃至流動化効果も増し、溶銅中の酸素と前記固体還元剤との接触反応効率も高くなる。また、不活性ガスの水素分圧ができるだけ低い方が、水素の吸収率が高くなる。

【0028】本発明の溶銅中の酸素とカーボン系固体還元剤との接触反応による脱酸のメカニズムは、①カーボンと溶銅中の酸素との反応による二酸化炭素の生成： $2C + O_2 \rightarrow CO_2$ と、②生成二酸化炭素とカーボンとの反応による一酸化炭素の生成： $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ （ブードワ反応、生成COは溶銅外へ放散される）の2段階の反応により、脱酸が進行する。このうち、②のブードワ反応は前記した通り、溶解炉での精錬における溶銅が静止した状態では、不活性ガスなどによりバブリング乃至攪拌したとしても、 CO_2 は溶銅中に溶解度が高く溶存して残り、反応速度が遅い。これに対して、本発明では、前記①と②の溶銅中の酸素と固体還元剤との接触反応を、不活性ガスの溶銅底部からの微細気泡のバブリング乃至攪拌と移湯樋を流下する溶銅の流動によって促進しているため、後述する通り、②のブードワ反応および脱酸の速度は飛躍的に速くなる。

【0029】次に、本発明の脱水素のメカニズムは、前記脱酸のための不活性ガスの微細気泡のバブリングによ

り、この微細気泡と溶銅中の水素との接触反応を促進して、不活性ガス微細気泡中の水素の分圧差を利用して、不活性ガス微細気泡中に水素を取り込み、この水素を取り込んだ不活性ガスを大気中若しくは雰囲気中に放出して、溶銅中の水素を低減する。この本発明の脱水素のメカニズムは、前記脱酸と同様に、移湯樋の溶銅の底部に不活性ガスの微細気泡を吹き込むことにより、飛躍的に促進される。

【0030】なお、この不活性ガス微細気泡中の水素の分圧差を利用して、溶湯中の水素を低減する方法は、アルミニウム合金溶湯中の水素を低減する方法として、既に実施されている。ただ、銅合金の場合、アルミニウム合金よりも比重が大きく、溶銅の密度も8 g/m³であり、アルミニウム合金溶湯の2g/m³に対して、3～4.倍の密度であり、その分だけ不活性ガスの溶銅中での浮上速度が大きくなる。この不活性ガス微細気泡の浮上速度が大きいと、不活性ガス微細気泡と溶銅中の水素との接触反応時間が短くなるため、この接触反応効率を高めるためには、不活性ガスの気泡をできるだけ微細な、具体的には気泡径が1mm以下の微細気泡とすることが好ましいし、溶銅の攪拌乃至流動を促進することが好ましい。そして、この微細気泡化のため、溶銅中に装入した回転羽根（インペラー）を用い、溶銅の攪拌乃至流動を促進するとともに、この回転羽根の剪断力により不活性ガス微細気泡とすることが必要である。

【0031】この微細気泡化を得るための回転羽根の回転数は、回転数が早いほど吹き込み不活性ガスの気泡を微細化できる。そして、移湯量が1～10トン/hrの通常の移湯樋の範囲では、吹き込み不活性ガスの気泡の実質量を前記1mm以下の微細気泡とするためには、回転羽根の直径を100～400mmφとした場合に、後述する通り、回転羽根の回転数を200 r.p.m以上とすることが好ましいし、更に吹き込み不活性ガスの気泡全量を前記1mm以下の微細気泡とするためには、400r.p.m以上とすることが好ましい。因みに、アルミニウム合金溶湯の場合、前記程度の微細気泡を得るための、回転羽根の必要回転数は100～300r.p.m程度である。したがって、本発明における不活性ガスの気泡の微細化は、前記脱酸と脱水素の両方の技術的課題から必要となっており、これは銅合金溶銅特有の問題であることが分かる。なお、高温の溶銅中の不活性ガス微細気泡径を実際に測定することは難しいので、前記不活性ガス微細気泡径の測定は、溶銅の代わりに水を用いた水モデルにより行った。より具体的には、本発明における不活性ガス微細気泡径の規定は、まず、前記本発明の脱酸と脱水素の効果を達成できる（あるいは達成できない）、溶銅中の回転羽根の回転数を、実際の移湯樋中の溶銅の攪拌実験により求め、この回転羽根の回転数を、移湯樋を模した実験設備による水モデルで再現試験した時の不活性ガス気泡の状態を映像化し、該映像より気泡径を測定することにより行ってい

る。この水モデルの結果は、実際の溶銅の場合から推測される気泡径と良く対応している。

【0032】更に、本発明の脱介在物のメカニズムは、前記溶銅の脱酸により、介在物の内の主として酸化物系介在物を低減することである。通常溶銅中の酸素は、溶存酸素の形態ではなく、この Cu_2O などの酸化物系介在物の形態で存在する。したがって、前記溶銅の脱酸により、 $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{O}$ の反応に従って、酸化物系介在物が還元分解し、溶銅中の酸化物系介在物が、酸素量換算で20 ppm以下に大幅に低減する。この結果、前記移湯樋に設けたセラミック製フィルターにより溶銅を濾過して溶銅中の介在物の除去の際には、フィルターの負荷が大幅に軽減する。したがって、前記溶銅の脱酸によっても除去されなかった炭化物系介在物や、未反応の酸化物系介在物などのフィルターにおける除去効率も高くなる。また、酸化物系介在物によるフィルターの負荷の絶対量が大幅に軽減する結果、フィルターの目詰まりが軽減されてフィルターの寿命が延長される。この結果、フィルターの交換などにより溶解・鑄造の生産性が阻害されたり、溶解コストが高くなるなどの前記問題が、大幅に改善される。

【0033】なお、本発明の精錬によって、溶銅は、好ましくは溶銅中に含まれる酸素量が20ppm以下、好ましくは10ppm以下、水素量が0.5ppm以下、好ましくは0.2ppm以下に清浄化されるため、移湯樋に設けたフィルターにより溶銅を濾過して溶銅中の酸化物系の介在物の除去を行うことは、銅の品種若しくは製品要求特性によっては不要となる。しかし、特に製品要求特性が厳しい、言い換えると、溶銅の清浄化が要求される電子材料用などの銅合金では、前記移湯樋における精錬後、移湯樋に設けたセラミックフィルターにより、更に溶銅中の酸化物系、或いは他の炭化物系や耐火物からの介在物の除去を行うことが、品質保証上好ましい。なお、このセラミックフィルターは、溶銅の温度や熱衝撃にも耐えられるような、耐熱性と強度を有する、例えば、アルミナ、ムライト、炭化珪素等のセラミック製で、ヌードル乃至ハニカム状の多孔質体を用いることが好ましい。

【0034】以上説明した通り、本発明においては、溶銅の二次汚染を生じやすいフラックスなどの化合物を用いず、溶湯の二次汚染を生じないカーボン系固体還元剤や不活性ガスを用いることも特徴の一つである。

【0035】

【発明の実施の形態】本発明精錬方法の実施態様を図1乃至3に示す。即ち、本発明精錬方法が実施されるのは、誘導炉2より鑄型4に移湯する移湯樋3においてであり、移湯樋3においても、本発明精錬方法の効果を発揮できる処理時間乃至移湯樋長さを確保した上で、できるだけ鑄造直前(移湯樋3の下流側)に行うことが好ましい。本発明精錬方法に用いる不活性ガスは、移湯樋3の上方から溶銅の底部に装入されたノズル5およびノズル5

の先端に設けられた回転羽根6により、微細気泡7として溶銅の底部に吹き込まれ、脱酸および脱水素を行う。なお、図1乃至3ではノズル5は1本しか開示していないが、移湯樋3の長手方向に渡って、複数本設けても良く、ノズルの配置本数や間隔などは、銅合金の量等の条件に応じて適宜選択される。

【0036】本発明におけるカーボン系固体還元剤としては、木炭、コークスなどが例示される。これらカーボン系固体還元剤は粉末である必要はなく、通常に使用される範囲での大きさの塊状で良い。一般に用いられる固体還元剤としては、金属Ca、金属Mg、金属Al等があるが、これらは前記した通り、固体還元剤の成分により溶銅の二次汚染を生じやすいため、本発明では基本的に使用しないが、この溶銅の二次汚染を生じない範囲で、カーボン系固体還元剤の還元能力を向上させるために、補助的に使用されることは許容される。図1乃至3に示す通り、このカーボン系固体還元剤8は、溶銅の再酸化や水素の再吸収の防止と、溶銅の精錬効率向上のために、移湯樋の溶銅の表面の全面を覆う形で添加される。

【0037】本発明精錬方法に用いる不活性ガス供給ノズル5の先端には、ノズル5の先端部を下方から見た図2(A)、およびノズル5の先端部の縦断面図2(B)に示すように、十字状に設けられた回転羽根6(図1では4枚)と、この回転羽根6に設けられたスリットSが一体に設けられている。そしてノズル5の回転駆動(駆動源は図示せず)による回転羽根6の回転により、溶銅の攪拌力が生じるとともに、前記ノズル5とスリットSを通じて溶銅中に吹き込まれた不活性ガスが、回転羽根6の回転力によって剪断されて微細な気泡7とされ、溶銅中を浮上乃至移動するようになっている。前記した通り、この不活性ガスの気泡の微細化、好ましくは1mm以下の気泡径に微細化するためには、回転羽根の剪断力が多いほど好ましい。この剪断力を増すためには、回転羽根の回転数が多いほど好ましく、また回転羽根の回転数が多いほど、溶銅の攪拌力が増す。したがって、回転羽根の直径を100~400mmとした場合に、回転羽根の回転数は最低でも200r.p.m以上が好ましいが、1400r.p.mを越えると移湯樋における溶銅の流れ自体を乱す可能性が生じる。したがって、回転羽根の回転数は好ましくは200~1400r.p.mの範囲、より好ましくは400~800r.p.mの範囲とする。また回転羽根の数も、前記剪断力を増し、気泡径に微細化するためには多い方が良いが、十字状に4枚設けることが強度や制作上好ましい。なお、このノズルおよび回転羽根は、溶銅の温度や高速回転の熱衝撃にも耐えられるように、耐熱性と強度を有する、例えば、黒鉛、SiC等のセラミック製乃至これらセラミックの混合乃至複合材とする。

【0038】本発明における不活性ガスとしては、窒素(N_2)、アルゴン(Ar)、二酸化炭素(CO_2)などが例示される。但し、窒素は銅合金溶銅に吸収され、銅合金の機械

的性質を劣化させる可能性があるので、この点から、使用する不活性ガスはアルゴンが好ましい。不活性ガスの吹き込み量は、前記本発明の精錬のメカニズムである、移湯樋を流下する溶銅の底部に不活性ガスの微細気泡を比較的多量に吹き込み、不活性ガスの微細気泡の溶銅底部から溶銅表面に抜ける放散量を大きくして、溶銅中における物質移動を促進して、脱酸と脱水素の反応速度を加速・促進することからすると、できるだけ多い方が好ましい。その具体的な量は、移湯樋を流下する溶銅量によって異なるが、移湯量が1～10トン/hrの通常の移湯樋の範囲では、20NI/分以上とする。ただ、あまり多くしても、移湯樋における溶銅の流れ自体を乱すので、上限は100NI/分までとすることが好ましい。

【0039】更に、前記図3に示した通り、誘導溶解炉2から移湯樋3への移湯は、これらの炉を移湯樋に向けて傾動させ、炉の移湯口から移湯樋に向けて、溶銅が落差をつけて移湯される。そして、このような溶解炉から製造機との溶銅を落差をつけて移湯する部分では、溶銅が大気雰囲気中の酸素や水分などを巻き込み、吸収しやすくなる。したがって、これによる溶銅中の酸素や水素量の増加を防止するため、不活性ガスにより移湯中の溶銅をシールすることが好ましい。そして溶銅をシールするに際しては、図3に示すように、炉の移湯口から移湯樋の溶銅落下点までの雰囲気のカバー9によって覆い、カバー9の導入口10からカバー内に不活性ガスを導入して、この不活性ガスによって溶銅をシールし、大気雰囲気中の酸素や水分の吸収を防止する態様が好ましい。このシールにより、移湯樋に移湯された溶銅中の酸素や水素量の増加を抑制することができ、移湯樋における本発明精錬方法の負荷を軽減することが可能となる。

【0040】なお、本発明精錬方法においては、前記溶解炉における既存の精錬方法と組み合わせて行うことができる。前記した通り、本発明精錬方法では、溶銅の酸素量を10ppm以下、水素量を0.3ppm以下、好ましくは0.2ppm以下、好ましくは不純物量を20ppm以下にすることができ、基本的には、溶解炉や保持炉における既存の精錬方法は銅の品種若しくは製品要求特性によっては不要となる。しかし、特に製品要求特性が厳しい、言い換えると、より清浄化が要求される電子材料用などの銅合金では、前記溶解炉や移湯樋における既存の精錬方法と組み合わせる方が、品質保証上好ましいし、また、本発明精錬方法に対する不純物負荷が減る点においても好ましい。したがって、前記溶銅中の脱酸を促進するための特開平5-2559号や、特許第2561986号、或いは特許第2561987号公報などに開示された、誘導炉内の溶銅表面を木炭などにより被覆するとともに、不活性ガスを吹き込み、脱酸を行う方法や、移湯樋における本発明精錬後、移湯樋に設けたフィルターにより溶銅を通過して溶銅中の不純物の除去を行う方法を適宜組み合わせることによって良い。特に移湯樋に多孔質のセラミックフィルタ

ーを設けて溶銅中の不純物の除去を行う方法は、本発明の脱酸によっても低減できない炭化物系不純物など非炭化物系不純物の除去乃至低減に有効である。

【0041】

【実施例】次に、本発明の実施例を説明する。大気雰囲気中の9tの高周波誘導溶解炉を用い、Cu-Fe系、Cu-Sn系、Cu-Mn系、Cu-Mg系、Cu-Ni系、Cu-Cr系の各銅合金を得るべく、溶解原料を各合金の融点+150℃の温度(1200～1250℃)で溶解し、合金成分量の調整を行った。なお、Cu-Fe系はCu-0.1Fe-0.03P、Cu-Sn系はCu-3.2Ni-0.7Si-1.25Sn-0.3Zn、Cu-Ni系はCu-1.8Ni-0.4Si-1.0Znのリードフレーム材用銅合金とし、他のCu-Mn系、Cu-Mg系、Cu-Cr系は、Mn、Mg、Crを各々0.2～1%含む銅合金とした。溶解工程は、いずれも溶銅表面全面を木炭で被覆して行った。そしてこの溶解後、溶解炉を傾動して移湯樋に各溶銅を移湯した。溶解炉と移湯樋との落差は約1m、移湯樋の移湯速度(溶湯速度)4.5t/hr、移湯樋における溶銅流れの深さ100mm、溶銅温度は1150～1200℃であった。

【0042】これらの各溶銅の移湯樋における精錬条件のうち、溶解炉と移湯樋との落差部の前記図3に示したシール使用条件(アルゴン不活性ガスのシールの有り無し)、移湯樋における不活性ガス吹き込み条件、不活性ガス吹き込み後の溶銅通過フィルター使用条件を種々変えた上で、銅合金の鋳塊を製造した。なお、溶銅通過フィルターは、50mm厚みのアルミナ製ヌードル状の多孔質板(神戸製鋼所製、商品名アクトサーミック)を用いた。また、溶銅精錬用の不活性ガス吹き込みは、アルゴンを用い、図2に示す、先端に十字状に4枚の回転羽根を設けたノズル半径100mm(回転羽根径300mm)のノズル一本により行い、アルゴンガス吹き込み量は20～60NI/分、回転羽根の回転数は200～1000r.p.m.までの範囲で変えて実施した。更に、アルゴンガス吹き込みは、発明例は移湯樋の底部から20mm上の溶銅底部(移湯樋の底部から1/3溶銅深さ内)とし、比較例ではこの溶銅底部内もしくは移湯樋の底部から50mm上の、移湯樋の底部から1/3溶銅深さ(本発明の上限)を越える溶銅の上部内とした。なお、表1に、このノズル吹き込みによる気泡径(前記水モデルにより測定)を記載するが、気泡径大のものは、前記回転羽根を使用せず、通常のランス(先端に孔を設けたパイプ)によりアルゴンガスを吹き込んだものである。そして、移湯樋における精錬前の溶銅と、精錬後鋳型により鋳造した鋳片の酸素、水素を測定して比較した。以上の銅合金の精錬条件と不純物量を表1に示す。

【0043】表1から明らかな通り、発明例No.1～10は、銅合金鋳造直前の移湯樋における溶銅中の不純物量が、酸素200～250ppm、水素3～5ppmと高いにも拘らず、銅合金鋳片の酸素10ppm以下および水素0.3ppm以下の極めて低いレベルに低減されている。また炭化物系不

在物の量も、酸素量に換算すると前記酸素量と同じとなるので、表1の酸素量レベルからすると、20ppm以下の極めて低いレベルに低減されている。なお、溶解炉と移湯樋との落差部を前記図3に示したアルゴンガスのシールを施さなかったNo.2、10は、シールを施した発明例に比して銅合金溶銅中の酸素、水素の量が比較的高くなっており、アルゴンガスのシール効果が表れている。更に、発明例の中でも、回転羽根の回転数が200r.p.mと比較的小さいNo.1、アルゴンガスの吹き込み量が20l/分と比較的小さいNo.6、アルゴンガスの気泡径が2mmと比較的大きいNo.8および移湯樋で精錬後フィルターで介在物の除去を行わなかったNo.9では、各々鑄片の不純物量のレベルは本発明範囲内であるものの、他の発明例に比して高くなっている。したがって本発明精錬方法の各々の好ましい条件の優位性が分かる。また、発明例の前記フィルターの寿命は、フィルターを目詰まり状態の観察からして、比較例のフィルター*

*の寿命の3～10倍の使用時間の延長が認められた。

【0044】一方、比較例No.11～14は、総じて、本発明の銅合金溶銅の酸素10ppm以下および水素0.3ppm以下の規定を上回り、不純物量が高くなっている。特に、比較例No.11、13は、前記特開平6-212300号公報の移湯樋精錬方法に対象銅を除いて相当するものであり、1mm以下の微細気泡径を多量に吹き込んでいる等アルゴンガスの吹き込み位置を除いて発明条件内であるにも拘らず、アルゴンガスの吹き込み位置が、本発明の溶銅底部ではなく、溶銅の上部であり、不純物量が高めに本発明範囲をはずれている。また、回転羽根を用いず、単にノズルによりアルゴンガスを吹き込んだ比較例No.12、14も、気泡が粗大となるため、前記比較例No.11、13よりも、不純物量が高くなっている。したがって、以上の結果から、本発明の各要件の重要性が分かる。

【0045】

【表1】

略号	区分	Cu合金系	移湯樋での溶銅への不活性ガス吹き込み				精錬後のフィルター使用	溶銅落差部の不活性ガスシール	移湯樋溶銅		鑄片	
			気泡径mm	吹き込み溶銅位置	回転数rpm	吹き込み量l/分			O ₂ ppm	H ₂ ppm	O ₂ ppm	H ₂ ppm
1	発明例	Cu-Fe系	1mm以下	溶銅底部	200	40	有り	有り	200	3	10	0.3
2	発明例	Cu-Fe系	1mm以下	溶銅底部	400	40	有り	無し	250	4	8	0.1
3	発明例	Cu-Fe系	1mm以下	溶銅底部	800	40	有り	有り	200	3	5	0.1
4	発明例	Cu-Fe系	1mm以下	溶銅底部	1000	40	有り	有り	200	3	5	0.1
5	発明例	Cu-Sn系	1mm以下	溶銅底部	600	60	有り	有り	200	3	5	0.1
6	発明例	Cu-Sn系	1mm以下	溶銅底部	600	20	有り	有り	200	3	10	0.3
7	発明例	Cu-Mn系	1mm以下	溶銅底部	600	40	有り	有り	200	3	5	0.1
8	発明例	Cu-Mg系	2mm	溶銅底部	600	40	有り	有り	200	3	7	0.1
9	発明例	Cu-Ni系	1mm以下	溶銅底部	600	40	無し	有り	200	3	6	0.1
10	発明例	Cu-Cr系	1mm以下	溶銅底部	600	40	有り	無し	250	5	7	0.1
11	比較例	Cu-Fe系	1mm以下	溶銅上部	600	40	有り	有り	200	3	31	0.7
12	比較例	Cu-Fe系	大*	溶銅底部	600	40	有り	有り	200	3	25	0.7
13	比較例	Cu-Sn系	1mm以下	溶銅上部	600	40	有り	有り	200	3	35	0.7
14	比較例	Cu-Sn系	大*	溶銅底部	600	40	有り	有り	200	3	22	0.8

*気泡径の大のは、回転羽根を使用せずにランス(孔あきパイプ)により吹き込んだものである。

【0046】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の銅合金の精錬方法によれば、銅合金を誘導炉にて溶解・鑄造する際、銅合金溶銅中の酸素、水素、酸化物系介在物を同時に除去することができ、精錬後の銅合金溶銅中に含まれる酸素量を20ppm以下、水素量を0.5ppm以下、介在物量を酸素量換算で20ppm以下とすることができる。したがって、特にリードフレームなどの電子材料用の銅合金の品質を格段に高めることができ、銅合金の用途を拡大することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

40※【図1】本発明の一実施態様を示し、移湯樋における溶銅の精錬方法を示す説明図である。

【図2】本発明に用いる不活性ガス吹き込みノズル構造を示し、図2(A)はノズルの先端部を下方から見た図、図2(B)はノズル5の先端部の縦断面図である。

【図3】本発明の他の実施態様を示し、溶湯落差部のシールを含めた移湯樋における溶銅の精錬方法を示す説明図である。

【符号の説明】

1：溶解原料 2：誘導溶解炉 3：移湯

4: 鋳造機
羽根

15
5: ノズル

6: 回転
—
10: 不活性ガス導入口 S: スリット

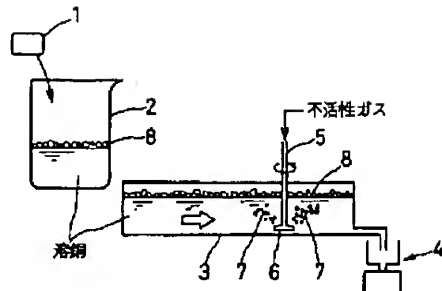
16

7: 微細気泡

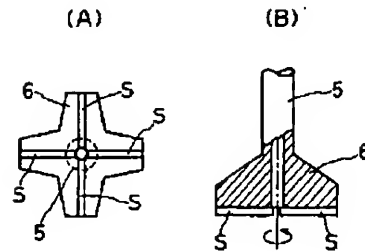
8: 木炭

9: カバ

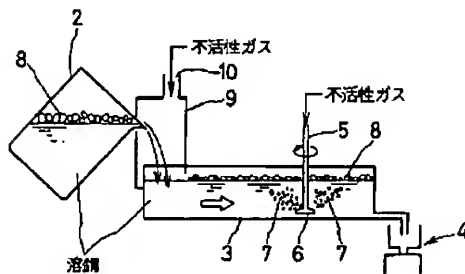
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 安永 繁信
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(72)発明者 宮川 洋二
山口県下関市長府港町14番1号 株式会
社神戸製鋼所長府製造所内
(72)発明者 岡田 裕文
山口県下関市長府港町14番1号 株式会
社神戸製鋼所長府製造所内

(72)発明者 吉田 栄次
山口県下関市長府港町14番1号 株式会
社神戸製鋼所長府製造所内
(72)発明者 成重 芳昭
山口県下関市長府港町14番1号 株式会
社神戸製鋼所長府製造所内
(72)発明者 大江 和宏
山口県下関市長府港町14番1号 株式会
社神戸製鋼所長府製造所内